

02.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

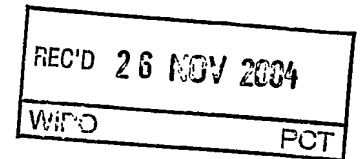
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月31日
Date of Application:

出願番号 特願2003-371782
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-371782]

出願人 日産化学工業株式会社
Applicant(s):

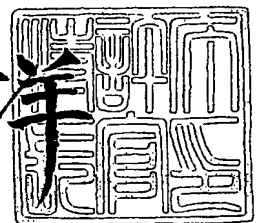


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



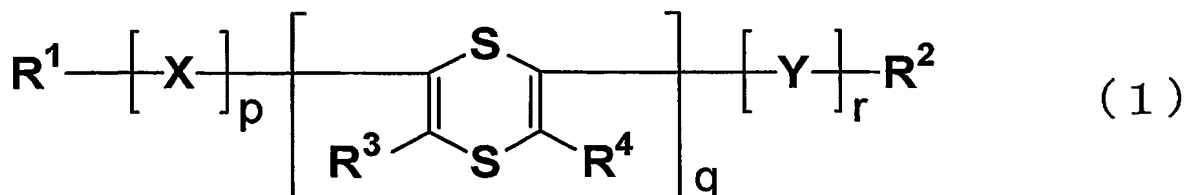
【書類名】 特許願
【整理番号】 4608000
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/22
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
 【氏名】 吉本 卓司
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
 【氏名】 小野 豪
【特許出願人】
 【識別番号】 000003986
 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社
 【代表者】 藤本 修一郎
 【電話番号】 047-465-1120
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005212
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ独立して水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基又はスルホン基を示し、X及びYは、それぞれ独立して置換もしくは非置換、かつ、2～4 価の共役単位であるアニリン、チオフエン、フラン、ピロール、エチニレン、ビニレン、フェニレン、ナフタレン、アントラセン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、トリアリールアミン、金属－若しくは無金属－フタロシアニン、及び金属－若しくは無金属－ポルフィリンから選ばれる少なくとも1種を示し、ジチイン環はジチインオキシド環又はジチインジオキシド環であってもよい。 p 、 q 及び r はそれぞれ独立して0又は1以上の整数で、 $p + q + r \leq 20$ を満足する数である。)

で表される1, 4-ジチイン環を含む化合物からなる電荷輸送性物質、又はこの電荷輸送性物質及び電子受容性ドーパント物質若しくは正孔受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料。

【請求項 2】

前記一般式(1)中 p 、 q 、 r において、 $3 \leq p + q + r \leq 10$ を満足する化合物よりなる電荷輸送性物質、又はこの電荷輸送性物質及び電子受容性ドーパント物質若しくは正孔受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料。

【請求項 3】

請求項1ないし2のいずれかに記載の化合物を含む電荷輸送性ワニス。

【請求項 4】

請求項3記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製される電荷輸送性薄膜。

【請求項 5】

請求項4記載の電荷輸送性薄膜を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】1, 4-ジチン環を有する電荷輸送性材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 4-ジチン環を含む化合物およびそれを使用した電荷輸送性薄膜、有機エレクトロルミネッセンス（以下ELと略す）素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は、低分子系有機EL（以下OLEDと略す）素子と高分子系有機EL（以下PLEDと略す）素子に大別される。

【0003】

OLED素子では銅フタロシアニン（CuPC）層を正孔注入層として設ける事によって、駆動電圧の低下や発光効率の向上等の初期特性の向上、また寿命特性の向上が見出され（例えば、非特許文献1参照）、PLED素子においてはポリアニリン系材料（例えば、非特許文献2及び3参照）やポリチオフェン系材料（例えば、非特許文献4参照）を正孔輸送層（バッファ層）として用いる事によって同様の効果が見られる事が示されている。陰極側においても、金属酸化物（例えば、非特許文献5参照）、金属ハロゲン化物（例えば、非特許文献6参照）、金属錯体（例えば、非特許文献7参照）を電子注入層として用いる事によって初期特性が向上する事が見出され、これらの電荷注入層、バッファ層は一般的に使用されるようになった。最近では、低分子オリゴアニリン系材料を用いた有機溶液系の電荷輸送性ワニスが見出され、これを使用して得られる正孔注入層を挿入する事によって、優れたEL素子特性を示す事が分かっている（例えば、特許文献1参照）。

【非特許文献1】アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1996年、69巻、p.2160-2162

【非特許文献2】ネイチャー（Nature）、英国、1992年、第357巻、p.477-479

【非特許文献3】アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1994年、64巻、p.1245-1247

【非特許文献4】アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1998年、72巻、p.2660-2662

【非特許文献5】アイイーイーイー・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デバイス（IEEE Transactions on Electron Devices）、米国、1997年、44巻、p.1245-1248

【非特許文献6】アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1997年、70巻、p.152-154

【非特許文献7】ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Japanese Journal of Applied Physics）、1999年、第38巻、p.L1348-1350

【特許文献1】特開2002-151272号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

OLED素子用正孔注入材料においては蒸着系材料が広く用いられているが、蒸着系材料の問題点として非晶質固体、昇華性、高耐熱性、適切なイオン化ポテンシャル（以下 I_p と略す）等の様々な特性が必要となること、そのため材料系が限られることが挙げられる。また蒸着法によって成膜を行う場合、ドーピングが困難であることから高い電荷輸送性を示すことが難しく、結果として電荷注入効率を上げにくい。用いられる正孔注入材料であるCuPCは凹凸が激しく、他の有機層に微量混入する事によって特性を低下させるなどの欠点がある。共役系オリゴマーあるいはポリマーは高い電荷輸送性を有する材料であるが、その多くは溶解性が低くワニスとすることが困難であるため、成膜は蒸着法によ

ってのみ可能な物質が多い。特に無置換チオフェンオリゴマーの場合、5量体以上ではあらゆる溶媒に対してほぼ不溶となる。

【0005】

PLED素子用正孔輸送材料としては、高い電荷輸送性、トルエン等の発光ポリマー溶剤への不溶性、適切な I_p 等の要求特性がある。現在よく用いられているポリアニリン系材料、ポリチオフェン系材料は、素子劣化を促進する可能性のある水を溶剤として含む事、溶解性が低いため溶剤の選択肢に限られる事、材料の凝集が生じやすいこと、均一な成膜が出来る方法に限られる事等の問題点を含んでいる。

本発明は、特にOLED素子及びPLED素子中で用いる事によって優れたEL素子特性、即ち低駆動電圧、高発光効率を可能にする電荷輸送性物質を提供する事を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意検討した結果、1, 4-ジチインを含む化合物が、N, N-ジメチルホルムアミド（以下DMFと略す）等の有機溶剤に可溶な材料である事を見出した。さらに電子受容性ドーパント物質と組み合わせると電荷輸送性を発現し、OLED素子の正孔注入層として用いる事によって低電圧駆動、発光効率の向上を可能にする事を見出した。

【0007】

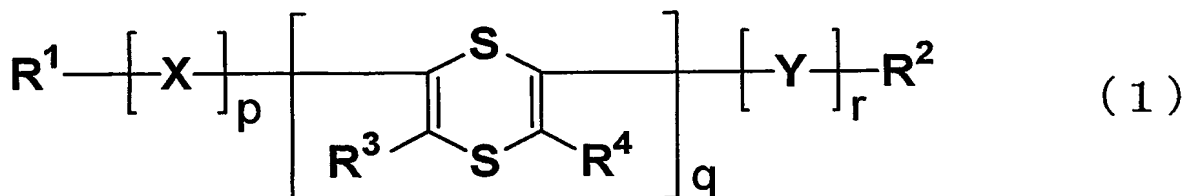
即ち、本発明は以下の〔1〕から〔5〕の発明に関する。

【0008】

〔1〕 一般式（1）

【0009】

【化1】



【0010】

（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ独立して水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基又はスルホン基を示し、X及びYは、それぞれ独立して置換もしくは非置換、かつ、2～4価の共役単位であるアニリン、チオフェン、フラン、ピロール、エチニレン、ビニレン、フェニレン、ナフタレン、アントラセン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、トリアリールアミン、金属－若しくは無金属－フタロシアニン、及び金属－若しくは無金属－ポルフィリンから選ばれる少なくとも1種を示し、ジチイン環はジチインオキシド環又はジチインジオキシド環であってもよい。p、q及びrはそれぞれ独立して0又は1以上の整数で、 $p + q + r \leq 20$ を満足する数である。）

【0011】

で表される1, 4-ジチイン環を含む化合物からなる電荷輸送性物質、又はこの電荷輸送性物質及び電子受容性ドーパント物質若しくは正孔受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料。

【0012】

〔2〕 前記一般式（1）中p、q、rにおいて、 $3 \leq p + q + r \leq 10$ を満足する化合物よりなる電荷輸送性物質、又はこの電荷輸送性物質及び電子受容性ドーパント物質若し

くは正孔受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料。

【0013】

〔3〕 前記〔1〕ないし〔2〕のいずれかに記載の化合物を含む電荷輸送性ワニス。

【0014】

〔4〕 前記〔3〕記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製される電荷輸送性薄膜。

【0015】

〔5〕 前記〔4〕記載の電荷輸送性薄膜を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0016】

本発明のジチンを含む電荷輸送材料を含む電荷輸送性ワニスを用いて、電極表面に電荷輸送性薄膜を形成して有機EL素子の電荷注入層として用いる事により、電極と有機層の注入障壁の低下により駆動電圧駆動の低下および発光効率の向上が可能である。従来使用されている水溶液系の電荷輸送性ワニスに対して有機溶剤のみで使用する事ができ、素子の劣化を招く水分の混入を防ぐことが出来る。ウェットプロセスを用いて容易に塗膜を行うことができ、成膜を真空蒸着法で行う必要がない。昇華性、耐熱性に乏しい共役系オリゴマー群についても有機EL素子へ適用する事が可能となる。電荷輸送性物質に対し、電荷受容性ドーパント物質を用いて容易にドーピングを行うことが出来る。良好なプロセス性、高い電荷輸送特性を有するため、コンデンサ電極保護膜への応用や、帯電防止膜、太陽電池、燃料電池への応用も有効である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明において記述される電荷輸送性ワニスは、電荷輸送機構の本体である電荷輸送性物質と溶剤との組み合わせ、あるいは電荷輸送性物質と、電荷輸送性物質の電荷輸送能を向上させる電荷受容性ドーパント物質と溶剤の3種の組み合わせである物質を含んでおり、これらは溶剤によって完全に溶解しているか、均一に分散している。

【0018】

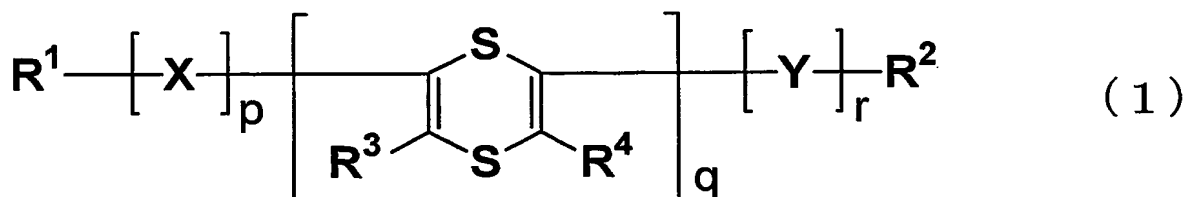
ここで電荷輸送性とは、導電性と同義であり、正孔輸送性、電子輸送性、正孔及び電子の両電荷輸送性のいずれかである。電荷輸送性ワニスはそのものに電荷輸送性があるか、ワニスを使用して得られる固体膜に電荷輸送性があるかのいずれかである。

【0019】

本発明における電荷輸送性物質は式(1)

【0020】

【化2】



【0021】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ独立して水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基又はスルホン基を示し、X及びYは、それぞれ独立して置換もしくは非置換、かつ、2～4価の共役単位であるアニリン、チオフエン、フラン、ピロール、エチニレン、ビニレン、フェニレン、ナフタレン、アントラセン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、トリアリールアミン、金属一若しくは無金属一フタロシアニン、及び金属一若しくは無金属一ポルフィリンから選ばれる少なくとも1種を示し、ジチイ

ン環はジチインオキシド環又はジチインジオキシド環であってもよい。p、q及びrはそれぞれ独立して0又は1以上の整数で、 $p+q+r \leq 20$ を満足する数である。) で表される1, 4-ジチイン環を含む化合物である。

【0022】

本発明で用いる1, 4-ジチイン環を含む化合物は、溶剤によって溶解または均一に分散する電荷輸送性オリゴマーまたはポリマーであれば特に限定されないが、一種類の連続した共役単位を持つオリゴマーか、相異なる連続した共役単位の組み合わせであるオリゴマーが望ましい。

【0023】

式中p、qおよびrは、高い溶解性を有するために $p+q+r \leq 20$ であることが望ましく、 $p+q+r \leq 10$ がさらに好適である。高電荷輸送性発現のために $3 \leq p+q+r$ であることが望ましく、 $5 \leq p+q+r$ がさらに好適である。

【0024】

式中X及びYで示される共役単位は電荷を輸送できる原子、芳香環、共役基であれば良く、特に限定されるものではないが、好ましくは置換もしくは非置換で2~4個のアニリン、チオフェン、フラン、ピロール、エチニレン、ビニレン、フェニレン、ナフタレン、アントラセン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、トリアリールアミン、金属-若しくは無金属-フタロシアニン、及び金属-若しくは無金属-ポルフィリンを挙げる事が出来る。

【0025】

さらに好ましくはチオフェン、フラン、フェニレン、ナフタレン、キノリン、ピリジンが挙げられる。

【0026】

ここで置換基とは具体的に、それぞれ独立して水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基及びスルホン基が挙げられ、これらの官能基に対してさらにいずれかの官能基が置換されていてもよい。

【0027】

一価炭化水素基としては具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基及びデシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビスシクロヘキシル基等のビスシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1又は2又は3-ブテニル基及びヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ピフェニル基及びナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基及びフェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などや、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、水酸基及びアルコキシ基などで置換されたものを例示することができる。

【0028】

オルガノオキシ基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基などが挙げられ、これらのアルキル基、アルケニル基及びアリール基としては、上記例示したと同様のものが挙げられる。

【0029】

オルガノアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基及びラウリルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基及びジデシルアミノ基等のジアルキルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基及びモ

ルホリノ基などが挙げられる。

【0030】

オルガノシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基及びデシルジメチルシリル基などが挙げられる。

【0031】

オルガノチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基及びラウリルチオ基などのアルキルチオ基が挙げられる。

【0032】

アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基及びベンゾイル基等が挙げられる。

【0033】

一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基及びアシル基などにおける炭素数は特に限定されるものではないが、一般に炭素数1～20、好ましくは1～8である。

【0034】

好ましい置換基として、フッ素、スルホン酸基、置換もしくは非置換のオルガノオキシ基、アルキル基及びオルガノシリル基を挙げる事が出来る。

【0035】

共役単位が連結して形成される共役鎖は、環状である部分を含んでいてもよい。

【0036】

ただし高電荷輸送性発現のために、いずれの置換基をも有さないことが望ましい。

【0037】

1, 4-ジチイン環を含む化合物の合成法としては特に限定されないが、例えば文献、ヘテロサイクルズ (Heterocycles)、1987年、第26巻、p. 939-942及びヘテロサイクルズ (Heterocycles)、1987年、第26巻、p. 1793-1796に記載されている方法を挙げる事が出来る。

【0038】

電荷受容性ドーパント物質としては、高い電荷受容性を持つ事が望ましく、溶解性に関しては少なくとも一種の溶剤に溶解するものであれば特に限定されない。

【0039】

電子受容性ドーパント物質としては具体的に塩化水素、硫酸、硝酸及びリン酸の様な無機強酸や、塩化アルミニウム (III) ($AlCl_3$)、四塩化チタン (IV) ($TiCl_4$)、三臭化ホウ素 (BBr_3)、三フッ化ホウ素エーテル錯体 ($BF_3 \cdot OEt_2$)、塩化鉄 (III) ($FeCl_3$)、塩化銅 (II) ($CuCl_2$)、五塩化アンチモン (V) ($SbCl_5$)、五フッ化砒素 (V) (AsF_5)、五フッ化リン (PF_5)、トリス (4-プロモフェニル) アミニウムヘキサクロロアンチモナート (TBPAH) の様なルイス酸や、ベンゼンスルホン酸、トシル酸、カンファスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、1, 4-ベンゾジオキサンジスルホン酸誘導体、ジノニルナフタレンスルホン酸誘導体の様な有機強酸、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ)、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン (DDQ) 及びヨウ素の様な有機あるいは無機酸化剤を挙げる事が出来るがこれに限定されるものではない。

【0040】

正孔受容性ドーパント物質としては具体的にアルカリ金属 (Li, Na, K, Cs)、リチウムキノリノラート (LiQ) 及びリチウムアセチルアセトナート (Li(acac)) 等の金属錯体が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0041】

特に好ましい電荷受容性ドーパント物質として5-スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、特許文献（出願番号2003-181025）に記載されている1, 4-ベンゾジオキサジスルホン酸誘導体、特許文献（出願番号2003-320072）に記載されているジニルナフタレンスルホン酸誘導体の様な有機強酸である電子受容性ドーパント物質を挙げることができる。

【0042】

電荷輸送性ワニスを得る際に用いる溶媒としては水、メタノール、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、トルエン及びメタノール等の溶剤が適用される。

【0043】

他に基板への濡れ性を向上、溶剤の表面張力の調整、極性の調整、沸点の調整等の目的で焼成時に膜の平坦性を付与する溶剤を該ワニスに使用する溶剤全体に対して1~90重量%の割合で混合しても良く、1~50重量%であると好ましい。

【0044】

具体的にはプチルセロソルブ、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルカルビトール、ジアセトンアルコール、γ-ブチロラクトン及び乳酸エチル等を挙げる事が出来るがこれに限定されるものではない。

【0045】

上記電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶剤を蒸発させる事により基材上に電荷輸送性塗膜を形成させる事が出来る。塗布方法としては特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り、インクジェット法、スプレー法等が挙げられる。溶剤の蒸発法としては特に限定されるものではないが、ホットプレートやオーブンを用いて、適切な雰囲気下、即ち大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で蒸発を行い、均一な成膜面を得る事が可能である。焼成温度は溶剤を蒸発させる事が出来れば特に限定されないが、40~250℃で行うのが好ましい。より高い均一成膜性を発現させるため、また基材上で反応を進行させるために2段階以上の温度変化をつけても良い。

【0046】

塗布及び蒸発操作によって得られる電荷輸送性薄膜について、膜厚は特に限定されないが、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5~200nmである事が望ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度の変化や塗布時の基板上溶液量変化等の方法がある。

【0047】

本発明の電荷輸送性ワニスを使用するOLED素子の作製方法、使用材料は以下のように挙げる事が出来るがこれに限定されるものではない。

【0048】

使用する電極基板は予め洗剤、アルコール、純水等による液体洗浄を行って浄化しておき、陽極基板では使用直前にオゾン処理、酸素プラズマ処理等の表面処理を行う事が好ましい。ただし陽極材料が有機物を主成分とする場合、表面処理は行わなくともよい。

【0049】

正孔輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合は以下の方法を挙げる事が出来る。

【0050】

陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスを用いて上記の方法により電極上に正孔輸送性薄膜を作製する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極金属を順次蒸着してOLED素子とする。発光領域をコントロールするために任意の層間にキャリアブロック層を設けてもよい。

【0051】

陽極材料にはインジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）に代表される透明電極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有する

ポリチオフェン誘導体やポリアニリン類を用いる事も出来る。

【0052】

正孔輸送層を形成する材料としては(トリフェニルアミン)ダイマー誘導体(TPD)、(α -ナフチルジフェニルアミン)ダイマー(α -NPD)、[(トリフェニルアミン)ダイマー]スピロダイマー(Spiro-TAD)等のトリアリールアミン類、4,4',4''-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDA TA)、4,4',4''-トリス[1-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(1-TNATA)等のスターバーストアミン類及び5,5''-ビス-4-[ビス(4-メチルフェニル)アミノ]フェニル-2,2':5',2''-ターチオフェン(BMA-3T)等のオリゴチオフェン類を挙げる事が出来る。

【0053】

発光層を形成する材料としてはトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)(Alq₃)、ビス(8-キノリノラート)亜鉛(II)(Znq₂)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)(BALq)及び4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)等が挙げられ、電子輸送材料あるいは正孔輸送材料と発光性ドーパントを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。

【0054】

電子輸送材料としてはAlq₃、BALq、DPVBi、(2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)(PBD)、トリアゾール誘導体(TAZ)、バソクプロイン(BCP)及びシロール誘導体等が挙げられる。

【0055】

発光性ドーパントとしてはキナクリドン、ルブレン、クマリン540、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(ppy)₃)及び(1,10-フェナントロリン)-トリス(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-ブタン-1,3-ジオナート)ユーロピウム(III)(Eu(TTA)₃phen)等が挙げられる。

【0056】

キャリアブロック層を形成する材料としてPBD、TAZ及びBCPを挙げられる。

【0057】

電子注入層としては、酸化リチウム(Li₂O)、酸化マグネシウム(MgO)、アルミナ(Al₂O₃)、フッ化リチウム(LiF)、フッ化マグネシウム(MgF₂)、フッ化ストロンチウム(SrF₂)、Liq、Li(acac)、酢酸リチウム及び安息香酸リチウム等が挙げられる。

【0058】

陰極材料としてはアルミニウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム-リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウム及びセシウム等が挙げられる。

【0059】

本発明の電荷輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合は以下の方法を挙げる事が出来る。

【0060】

陰極基板上に当該電子輸送性ワニスを用いて電子輸送性薄膜を作製し、これを真空蒸着装置内に導入し、上記と同様の材料を用いて電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層を形成した後、陽極材料をスパッタリング等の方法により成膜してOLED素子とする。

【0061】

本発明の電荷輸送性ワニスを用いたPLED素子の作製方法は特に限定されないが、以下の方法が挙げられる。

【0062】

上記OLED素子作製において正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の真空蒸着操作を行う代わりに、発光性電荷輸送性高分子層を形成する事によって本発明の電荷輸送性ワニスによって形成される電荷輸送性薄膜を含むPLED素子を作製する事が出来る。具体的には陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスをを用いて上記の方法により電極上に正孔輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陰極電極を蒸着してPLED素子とする。

【0063】

あるいは陰極基板に対し、当該電子輸送性ワニスをを用いて上記の方法により電極上に電子輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陽極電極をスパッタリング、蒸着、スピンコート等の方法により作製してPLED素子とする。

【0064】

使用する陰極及び陽極材料としては上記OLED素子作製時と同様の物質が使用でき、同様の洗浄処理、表面処理を行う事が出来る。

【0065】

発光性電荷輸送性高分子層の形成法としては、発光性電荷輸送性高分子材料あるいはこれに発光性ドーパントを加えた材料に対して、溶剤を加えて溶解あるいは均一に分散し、当該正孔注入層を形成してある電極基板に塗布した後に、溶剤の蒸発により成膜する方法が挙げられる。

【0066】

発光性電荷輸送性高分子材料としてポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)(PDAF)等のポリフルオレン誘導体、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)などのポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール(PVCz)等を挙げる事が出来る。

【0067】

溶剤としてはトルエン、キシレン、クロロホルム等を挙げる事が出来、溶解あるいは均一分散法としては攪拌、加熱攪拌、超音波分散等の方法により溶解あるいは均一に分散する方法が挙げられる。

【0068】

塗布方法としては特に限定されるものではないが、インクジェット法、スプレー法、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り等が挙げられる。窒素、アルゴン等の不活性ガス下で塗布する事が望ましい。

【0069】

溶剤の蒸発法としては不活性ガス下あるいは真空中、オープンあるいはホットプレートでの加熱による方法を挙げる事が出来る。

【実施例】**【0070】**

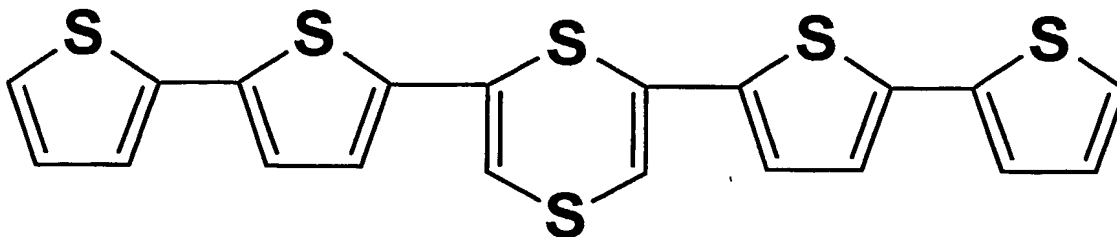
以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0071】**実施例 1**

文献、ヘテロサイクルズ(Heterocycles)、1987年、第26巻、p.939-942に記載されている方法を用いて下記式で示される2,6-ビス(ピチオフェニル)-1,4-ジチイン(以下BBと略す)を合成した。

【0072】

【化3】



【0073】

得られたBBD 1.000 g (2.249 mmol) に対し、特許文献(出願番号2003-181025)に記載の方法によって得られた電子受容性ドーパント物質BDSO-3 1.064 g (1.124 mmol) およびDMAc 70 gを大気中順次加え、60℃まで攪拌しながら加熱して溶解させ、室温まで放冷してワニスを調製した。得られたワニスは赤橙色透明溶液であり、粘度は1.6 mPa・sであった。

【0074】

得られたワニスを用い、40分間オゾン洗浄を行ったITOガラス基板上にスピンコート法によって塗布を行い、大気中ホットプレートで焼成して薄膜を得た。焼成条件に対する薄膜のイオン化ポテンシャル(以下 I_p と略す)を表1に示す。

【0075】

同様の方法によって、本ワニスを用いてITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜を形成し、真空蒸着装置内に導入し、 α -NPD、Alq₃、LiF、Alを順次蒸着した。膜厚はそれぞれ40 nm、60 nm、0.5 nm、100 nmとし、それぞれ 8×10^{-4} Pa以下の圧力となってから蒸着操作を行い、蒸着レートはLiFを除いて0.3~0.4 nm/sとし、LiFについては0.01~0.03 nm/sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中行った。得られたOLED素子の特性を表2に示す。

【0076】

比較例1

実施例1と同条件のITOガラス基板を真空蒸着装置内に導入し、正孔注入層を形成せずに、実施例1に記載の方法と同条件で α -NPD、Alq₃、LiF、Alを順次蒸着した。使用したITOガラス基板の I_p を表1に、得られたOLED素子の特性を表3に示す。5 Vおよび7 Vの電圧において、電流密度、輝度、電流効率のOLED素子特性が実施例1より劣っていることがわかる。

【0077】

比較例2

ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸水溶液をスピンコート法により実施例1と同条件のITOガラス基板上に塗布した後焼成し、均一な薄膜とした。焼成条件および得られた薄膜の I_p を表1に示す。

【0078】

同様の方法によってITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜を形成し、実施例1に記載の方法と同条件でOLED素子を作製した。得られたOLED素子の特性を表2に示す。5 Vおよび7 Vの電圧において、輝度、電流効率のOLED素子特性が実施例1より劣っていることがわかる。

【0079】

以上の実施例において、粘度は、東京計器製E型粘度計ELD-50を使用して測定した。膜厚は、日本真空技術製 表面形状測定装置 DEKTAK 3 STを使用して測定した。電流計は、横河電機製 デジタルマルチメーター 7555を、電圧発生器は、アドバンテスト製 DCボルテージカレントソース R6145を、輝度計は、トプコン製 輝度計 BM-8を使用した。イオン化ポテンシャルは、理研計器製 光電子分光装置 AC-2を使用して測定した。

【0080】

【表 1】

	焼成条件	I_p [eV]
実施例 1 (1)	180°C30分	5.67
実施例 1 (2)	220°C15分	5.69
比較例 1	-	5.10
比較例 2	120°C1時間	5.61

【0081】

【表 2】

	電圧 [V]	電流密度 [mA/cm ²]	輝度 [cd/m ²]	電流 効率 [cd/A]	発光開 始電圧 [V]	最高 輝度 [cd/m ²]
実施例 1 (1)	5	0.17	9.4	5.6	2.5	23650
	7	2.3	161	6.9		
実施例 1 (2)	5	0.81	40	5.0	2.5	26210
	7	8.2	507	6.2		
比較例 1	5	0.14	0.02	0.01	4.50	10640
	7	0.37	1.2	0.31		
比較例 2	5	0.22	3.1	1.4	2.75	5610
	7	11	253	2.9		

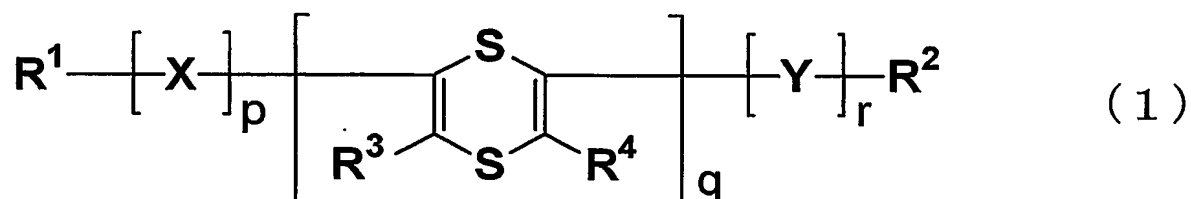
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、低分子系有機EL (OLED) 素子および高分子系有機EL (PLED) 素子中で用いる事によって優れたEL素子特性、即ち低駆動電圧、高発光効率を可能にする電荷輸送性物質を提供すること。

【解決手段】 下記の式(1)で表される1, 4-ジチイン環を含む化合物からなる電荷輸送性物質またはこの電荷輸送性物質及び電子受容性ドーパント物質若しくは正孔受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料を用いることによる。

【化1】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 7 1 7 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 9 8 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1

氏 名 日産化学工業株式会社